

5
F X Y
⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭61-287932

⑮ Int. Cl. 4

C 08 J 5/06
D 06 M 11/00

識別記号

C E Q

厅内整理番号

7425-4F
8521-4L

⑯ 公開 昭和61年(1986)12月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ゴム用補強材

⑯ 特願 昭60-128005

⑯ 出願 昭60(1985)6月14日

⑯ 発明者 萩野 隆夫 所沢市北原町870-5 パークハイツ907

⑯ 出願人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

⑯ 代理人 弁理士 杉村 晓秀 外1名

明細書

1. 発明の名称 ゴム用補強材

2. 特許請求の範囲

1. 非晶質合金の連続ファイラメントであつて、ファイラメント表面に被成した鋼めつき層と、さらにその上面に被成した亜鉛めつき層とを有し、これによつて優れたゴムとの接着性を具備してなることを特徴とするゴム用補強材
2. 鋼めつき層が厚平均0.01~0.05μmであり、また亜鉛めつき層が厚平均0.03~0.3μmである特許請求の範囲第1項記載のゴム用補強材。

3. 鋼めつき層及び亜鉛めつき層が非晶質合金の連続ファイラメントによる捻糸コードの表面に被成されたものである特許請求の範囲第1又は2項記載のゴム用補強材。
4. 鋼めつき層及び亜鉛めつき層が非晶質合金の連続ファイラメントによる捻糸コードを形成するファイラメント捻糸の表面に被成されたものである特許請求の範囲第1又は2項記載の

ゴム用補強材。

5. 連続ファイラメントが、非晶質合金組成の溶融体を冷媒中へ噴射する紡糸法により製造された鉄系非晶質合金のファイラメントである特許請求の範囲第1, 2, 8又は4項記載のゴム用補強材。

6. 連続ファイラメントが、断面減少率10%以上の引抜き加工伸線である特許請求の範囲第5項記載のゴム用補強材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、非晶質合金のゴム用補強材としての適用に関し、最適な表面めつき処理を施すことによつて、非晶質合金ファイラメントに対するめつきの接着性と、このめつきを介したゴムとの間の接着性の増強を図り、ゴムとの接着性が劣るため十分には發揮し得なかつた非晶質合金の特性、例えば高強度、高疲労性、高耐食性などを十分に活用した、ゴムに対する補強効果を実現し、もつて種々のゴム製品への非晶質合金の補強材としての適

用を可能にしようとするものである。

現在、非晶質合金はその特異な電気的、磁気的性質のために磁性材料などに実用化のための開発研究が進められつつあるが、機械的、化学的性質についても従来の材料に認められない高強度、高耐食性などを示し、構造材料としても非常に注目に値するものがある。例えば、複合材としてゴム用補強材、特にタイヤにおけるベルト及びカーカスアライ材への適用が期待されるからである。

(従来の技術)

近年タイヤにおいては走行寿命、高速性、安全性などに關して高レベルの性能が要求され、それにこたえるものとして 0.7 ~ 0.9 重量% の C を含む高炭素鋼を 90% 以上の 高断面減少率により伸長加工した細 繩より成るスチールコードを用いた空気入りタイヤが開発され、現在その使用量は急激に伸びつつある。しかしながら、このスチールコードには発熱による強度低下や、ゴム中に含まれた水分に起因する腐食疲労破断及びフィラメント同志が互いにこすれ合つて摩滅するいわゆるフレットティングに

法、又はフィラメント繩のじん性向上などの技術が提案されて來ている。

さて、非晶質合金は上述したようにゴム用補強材として、要求される高強度、高ヤング率、高耐疲労性などを兼ね備え、大幅な補強効果の向上を期待できるがその特性を十分に發揮するためには、ゴムとの間にすぐれた接着性を付与することが必要条件となる。

ゴムへの優れた接着を薄くためのスチールコードでは、1.0 ~ 1.5 mm の径の繩材に対しいわゆる真ちゅうめつきを施し、その後細径フィラメントまで伸長をすることによって、その後の加硫時のゴムとの反応性を高め、良好な接着を得ている。

ところが、例えばタイヤコードとして非晶質合金フィラメントを燃り合わせる形での適用を考えたとき、そのフィラメントは製造法として、溶融金属を噴射し、直接紡糸で上記伸長により得られる程度の径を作製するので、その場合は通常に用いている手法(めつきとその後の伸長)を行うことによる、ゴムとの十分な接着性を期待できない。

由來したフィラメント断面減少に基づく強度低下という欠点が問題視される。

そのような観点において非晶質合金、特に高耐食性、高耐摩耗性を発揮しうる Cr, Mo, Niなどを少量含む鉄系非晶質合金フィラメントを、タイヤ用補強材として用いることができれば耐久寿命を飛躍的に向上させ、また高強度、低比重という特性により使用コード重量が低減でき、同一ケース強度下でのタイヤの軽量化が期待できる。

そこで、この非晶質合金をタイヤ、コンベアなどに適用可能とする技術として最近特開昭57-53550号、同57-184248号及び同57-161128号各公報などに示されるように、冷鍛中への溶融金属の噴射紡糸により円形断面を持つたフィラメントが比較的安定に連続線として得られる製造技術が確立されつつあり、タイヤへの適用可能性が大きく開けてきた。また、特開昭57-160202号公報その他特開昭59-168748号、同59-168749号明細書において、タイヤ適用のためのコードへの燃練

そこで非晶質合金フィラメントとゴムとの接着を得るための方法としては主として

- ①合金内にゴムとの接着を促進しうる金属元素を添加する。
- ②非晶質合金表面に有機繊維コードにおけると同様な接着剤塗布を行う。
- ③非晶質合金表面に施すめつき材料を吟味することなどが考えられる。

従来、これらに対する具体的な手法も種々考案され、例えば①については特公昭58-1248号、同55-45401号及び特開昭57-160702号各公報に、②については特開昭58-94877号明細書に、また③については特公昭57-1687号公報に夫々示されている。

ところが、上記のものに提案されている方法に關し、その内容を十分吟味し、可観性、妥当性の評価を行つてみると本質的に接着が不可能なもの、あるいは不十分なものがほとんどであった。

例えば、①の方法において、特公昭56-1248号及び同55-45401号各公報に開示さ

れている Cu の合金中への添加は非晶質形成能を著しく低下させ、現実には Cu の添加された非晶質合金は得られない。また、特開昭57-160702号公報に開示されているように Ni, Co の添加は確かに密着性を向上させるが、安定したレベルを得るためにには多くの添加量を必要とし、これは同時に引張強度を低下させ、補強材としての役割をはたすことが困難となる。

②の方法においても、特願昭58-94877号明細書における如く有機繊維コードで通常用いられているレゾルシン-ホルムアルデヒド・テタツクス系接着剤によるディップ処理及び焼付処理により期待どおり初期接着性は良好なレベルに達するが、熱老化条件下及び高湿度露圧条件下における接着安定性が真ちゅうめつきと比べるとかなり劣り、ゴム用補強材として十分ではない。

また、④の方法での非晶質合金に対するめつき処理は、一般に両者間の密着性が悪く、特公昭57-1697号公報に示されるような真ちゅうめつきに関しては非晶質地への密着性は不十分で

そこで、発明者は接着系として強固な化学結合を有効に利用できるめつきによる接着性確保を主眼としてその最適な手法を探査した。

このようなめつきに関して要求されるポイントは、

非晶質合金地とめつき層間に容易に剥離を来さない良好な密着性が得られることと、

めつき-ゴム間において、加硫反応により優れた接着結合反応を引き起こすこと、

以上の観点において発明者はめつき材料を種々探索し、先に出願した特願昭60-214091号明細書に示した如く亜鉛めつきにより非晶質合金地との良好なる密着性及びゴムとの反応性を満足し得ることを知見したが、更に検討を重ねた結果、めつき層も亜鉛めつき層と同様に非晶質合金地との密着性が極めて優れる傾向を得た。

ところが、このめつきはゴムとの反応性が著しく高く、かなり薄いめつき層、例えば電気めつきでコントロールし得る最少の0.01μm程度ま

ある。特に、この真ちゅうめつきはそのままの状態ではゴムとの反応性が乏しく伸縮などある程度の加工処理をあたえないとゴムとの接着反応が起り難い。

以上のように、従来より開示されている技術では、ゴムとの接着性を完全とし、非晶質合金の特性を十分に發揮し、ゴム用補強材として優れた効果を發揮しうるような領域には達し得ないものであつた。

(発明が解決しようとする問題点)

ゴム用補強材として優れた性能を發揮するためには、安定したゴムとの接着を得るための手法の探索が重要な課題となる。前述した如く、その一つの方法としての合金中へ接着に有効な元素を添加することは、安定な接着のためにはその量を多くする必要があり、それは同時に非晶質形成能及び強度等の特性を低下させる可能性が大である。

また、接着剤を塗布する方法は官能基を持たない金属地に対しては本質的に結合力が強くなく、特に溢熱に対する安定性に不安がある。

で鋼付着量を抑えても、ゴムとの間にかなり急速に過剰な硫化物を形成するため、ゴムとの接着を得ることは不可能であつた。

そこで本発明者は、この点を改良すべく更に検討を加えたところ、鋼めつき層を非晶質合金表面に被成した後、その上面にさらに亜鉛めつき層を被成する、すなわち鋼のゴムに対する活性度を亜鉛により調整する方法を考案し、これにより非晶質合金との密着性に優れかつゴムとの接着も良好となることを見出した。

上掲の検討結果に従い、鋼めつき処理及びこれに続く亜鉛めつき処理によつて非晶質合金との密着性及びゴム間の接着性の向上を図り、優れたゴム用補強材としての性能、例えば、タイヤのベルトあるいはカーカスに用いた場合における非晶質合金の特性を十分に活かした耐久寿命の向上、及び使用コード重量減によるタイヤの軽量化を達成することがこの発明の目的である。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、非晶質合金の連続フィラメントで

あつて、ファイラメント表面に被成した銅めつき層と、さらにその上面に被成した亜鉛めつき層とを有し、これによつて優れたゴムとの接着性を具備してなることを特徴とするゴム用補強材である。

この発明の実施態様は次のようにまとめることができる。

1. 銅めつき層が厚平均 0.01 ~ 0.05 μ m、また亜鉛めつき層が 0.03 ~ 0.8 μ m であること、
2. 銅めつき層、更にその上層の亜鉛めつき層が非晶質合金の連続ファイラメントによる燃練コードの表面に被成されたものであること、
3. 銅めつき層、更にその上層の亜鉛めつき層が非晶質合金の連続ファイラメントによる燃練コードを形成するファイラメント表面に被成されたものであること、
4. 連続ファイラメントが、非晶質合金組成の溶融体を冷媒中へ噴射する紡糸法により製造された鉄系非晶質合金のファイラメントであること、および

に施した上でコードに燃練を行つてもよいが、後者はめつき処理に手間がかかるので、前者の適用がより有利である。

ここに、非晶質合金ファイラメントとしては鉄系が特に好適である。すなわち、ファイラメントとして連続紡糸可能な非晶質合金にはパラジウム系、鉄系など数系あけられるが、タイヤ適用という観点において、強伸度で現行ピアノ線材と同様あるいはそれ以上が得られるのは鉄系とコバルト系に限られ、そして耐疲労性、耐食性、経済性を考慮すると鉄系に較られる。

また、好ましくは紡糸後に断面減少率 10 % 以上にて伸縮加工すると、その加工処理により、強伸度が改良されると同時に非晶質合金と亜鉛めつき間の密着性についても紡糸後そのままの状態のものに比べ、より強固な密着性を示す。

(作用)

この発明における非晶質合金上への銅、更にはその上面への亜鉛という 2 層のめつきによる接着系においては、ゴムに対して極めて高反応性であ

る連続ファイラメントが断面減少率 10 % 以上の引抜き加工伸縮であること、

この発明において、銅及び亜鉛めつきは、通常用いられている硫酸塩溶液の如きめつき浴による電気めつきでも、イオンプレーティングなどの乾式処理でもよい。

めつきに関して、めつきの平均厚みが 0.01 μ m 未満ではめつきが不均一となり、同時に銅量が極かなため亜鉛との間で先に述べたような最適な接着反応が生じ難い。また 0.05 μ m を超えると、銅のゴムに対する反応性は高くなり過ぎ、亜鉛をかなり厚くしてもコントロールし難く、従つて 0.01 ~ 0.05 μ m の範囲とするのが妥当である。

亜鉛めつきに関しては、上述した銅の反応を最適に調整するため亜鉛めつき厚を銅に対し平均厚として 8 ~ 6 倍程度にする必要があり、0.03 ~ 0.8 μ m の範囲が妥当である。

このめつき処理は、燃練後のコードについて施しても、またコードに燃る前のファイラメント表面

に施した上でコードに燃練を行つてもよいが、後者はめつき処理に手間がかかるので、前者の適用がより有利である。

ここに、非晶質合金ファイラメントとしては鉄系が特に好適である。すなわち、ファイラメントとして連続紡糸可能な非晶質合金にはパラジウム系、鉄系など数系あけられるが、タイヤ適用という観点において、強伸度で現行ピアノ線材と同様あるいはそれ以上が得られるのは鉄系とコバルト系に限られ、そして耐疲労性、耐食性、経済性を考慮すると鉄系に較られる。

また、好ましくは紡糸後に断面減少率 10 % 以上にて伸縮加工すると、その加工処理により、強伸度が改良されると同時に非晶質合金と亜鉛めつき間の密着性についても紡糸後そのままの状態のものに比べ、より強固な密着性を示す。

(実施例)

次にこの発明を図面を参照して実施例につき説明する。

1. $Fe_{70}Cr_8Si_{10}Br_{12}$ よりなる組成に溶製した合金母材を用いて、先端にノズル孔を持つ石英管内で

約1200°Cに加熱浴液し、次に約5°Cに冷却した水中にノズル孔を通してアルゴンガスで噴射する紡糸法により、1ロット約500m単位の非晶質合金ファイラメントを作製した。

その紡糸径は約0.14mmであり、その後ダイス数個用い0.12mmまで伸縮加工(断面減少率26%)し、得られたファイラメントを糸綱としてタイヤ用コードに捻り上げ、この場合捻り構造を第1図のような $7 \times 2 \times 0.12\text{mm}^2$ とし、捻条件はチューブラー方式にて熱スピード10m/minとした。第1図中1はファイラメント、2はストランド、3はコードである。

この捻線コードに対し種々厚みを変更し、鋼めつき、更にその上面への亜鉛めつき処理を行ないタイヤに適用した。

タイヤの新品時及びドラム走行後における接着性を、真ちゅうめつきされた現行高炭素鋼コードを対比として確認した。

タイヤへの適用法、ドラムでの試験条件は以下の通りである。

タイヤサイズ：750R16

適用法：第2図に示した8枚

ベルトをもつたタイヤに最外層ベルト5として上記熱線コードを適用した。ベルトトリートの打ち込みは幅2.5mm当たり24本とした。尚第2図中6はカーカスである。

ドラム条件：速度…60km/h、

荷重…JIS100%負荷、

内圧…60kg/cm²、

走行距離…40,000km

新品時及びドラム走行後の接着性は、タイヤより最外層ベルト部を切り出し、これを接着性テストサンプルとして評価した。その結果を次の第1表に示す。

第1表

No	コード素材	表面処理		タイヤ新品時		タイヤ走行後(4万km)	
		鋼 めつき厚(μm)	亜鉛 めつき厚(μm)	接着力 (kg/本)	ゴム付着状態 (%)	接着力 (kg/本)	ゴム付着状態 (%)
実 施 区 分	1 非晶質合金	なし	なし	0.3	0	—	—
	2	0.005	0.02	2.0	50	1.6	45
	3	“	0.09	1.9	50	1.6	40
	4	“	0.20	1.6	50	1.5	40
	5	“	0.40	1.6	50	1.4	80
	6	0.03	0.02	0.7	10	—	—
	7	“	0.09	2.9	90	2.6	90
	8	“	0.15	2.8	85	2.5	80
	9	“	0.35	2.2	60	1.7	50

第 1 表 (つづき)

No	コード素材	表面処理		タイヤ新品時		タイヤ走行後(4万km)	
		銅 めつき厚(μm)	亜鉛 めつき厚(μm)	接着力 (kg/本)	ゴム付着状態 (%)	接着力 (kg/本)	ゴム付着状態 (%)
実 施 区 分	10 非晶質合金	0.07	0.02	0.2	0	—	—
	11	—	0.09	0.8	10	—	—
	12	—	0.20	1.0	25	—	—
	13	—	0.40	1.7	40	1.5	85
比較	14 現行高 炭素鋼材	真ちゅうめつき 0.8 μm	2.9	95	2.6	85	

第1表中のめつき厚は、めつき後のコードを酸あるいはアルカリ溶液に浸漬して銅めつき層及び亜鉛めつき層を夫々溶出させ、かかる溶出液を3~8倍に希釈して原子吸光分光光度計によりコードへの付着量を定量し、この付着量より算出した。

また接着力は、1本当たりの剥離抗力で示した。

更に、ゴム付着状態はコード上のゴム被覆面積のコード表面積に対する百分率で表わした。

尚、銅めつき処理及び亜鉛めつき処理は以下の条件のような減気めつき処理により検討した。

めつき処理

めつき浴組成：ビロリン酸銅 100 g/l
ビロリン酸カリウム 350 g/l

pH : 8.5

電流密度 : 2 A / dm²

亜鉛めつき処理

めつき浴組成：硫酸亜鉛 220 g/l

pH : 2

電流密度 : 3 A / dm²

めつき厚は夫々処理時間により変更した。

銅めつきを形成させ、更にその上に亜鉛めつきを施した非晶質合金コードは、タイヤ新品時、走行時とも良好な接着レベルを示し、特に銅めつき厚が0.01~0.05 μm、亜鉛めつき厚が0.08~0.8 μmの範囲にあるものは、真ちゅうめつきされた現行高炭素鋼コードと同等、あるいはそれ以上の接着安定性を示すことが確認された。

2.次に、実施例1と同様の方法により作製した非晶質合金フィラメントを用い、フィラメント表面の状態で接着確保のための銅めつき処理及び更にその上面への亜鉛めつき処理を行つた後、燃合せた燃線コードにおいて接着性を確認した。

実施例1におけるめつき処理は燃合せた後の燃線コードに対し施したものであるが、この処理サンプル(No.3, 7, 8及び18)の実験値も再掲して参考とした。コード構造、燃線法及び条件タイヤへの適用法、走行条件は実施例1に準じ、その結果を第2表に示す。

第 2 表

実 施 区 分	No.	コード素材	表面処理		タイヤ新品時		タイヤ走行後(4万km)	
			銅 めつき厚(μm)	亜鉛 めつき厚(μm)	接着力 (kg/本)	ゴム付着状態 (%)	接着力 (kg/本)	ゴム付着状態 (%)
実 施 区 分	15	非晶質合金	0.005	0.09	2.0	55	1.5	45
	16	〃	0.08	〃	8.0	90	2.7	85
	17	〃	〃	0.20	2.8	90	2.6	85
	18	〃	0.07	0.40	1.6	40	1.5	35
参考	8	〃	0.005	0.09	1.9	50	1.6	40
	7	〃	0.08	〃	2.9	90	2.6	80
	8	〃	〃	0.20	2.8	85	2.5	80
	12	〃	0.07	0.40	1.7	40	1.4	25

鋼めつき状態でめつき処理した場合も熱処理コード状態でめつき処理したものとはほぼ同一の良好な接着レベルが得られることを確認できた。

尚、めつき厚みの定量法、接着性評価法及びめつき処理のための浴組成、条件等は実施例1と同一にした。

3. $Fe_{70}Cr_6Si_{10}B_{15}$ よりなる組成に溶製した合金母材を用い、先端にノズル孔を持つ石英管内で約1200°Cに加熱溶融した後、高速回転しつつある鋼製水冷ロール上にアルゴンガスで噴射することにより1ロット約200mm長さにて幅8mm×厚み30μmの非晶質合金リボン状の薄帯サンプルを作製した。

次に、得られた薄帯サンプルに対しその表面に実施例1と同様の方法によりめつき処理を行い、ゴムとの接着性を確認した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

No.	表面処理		はく離抗力 (kg/本)	ゴム付着状態 (%)
	銅 めつき厚(μm)	亜鉛 めつき厚(μm)		
19	なし	なし	0.1	0
20	0.005	0.09	0.7	50
21	0.08	0.09	1.9	100
22	〃	0.15	1.8	95
23	0.07	0.40	0.6	40

接着性は、サンプルを埋込んだゴムより薄帯サンプルを剥離するテストで評価し、実施例1に施じ銅及び亜鉛めつきの付着厚み、剥離抗力及び薄帯リボン表面上のゴム被覆率で表わした。尚、めつき厚は実施例1と同様の方法により測定した。

表3に見る如く実施例1と同様に、銅めつきを形成させ、更にその上に亜鉛めつきを施した非晶質合金コードはゴムに対し良好な接着性を示し、特に銅めつき厚が0.01~0.05μm、亜鉛めつき厚が0.08~0.2μmの範囲内にあるものは極

めて優れた接着性を示すことが確認された。

(発明の効果)

非晶質合金ファイラメントをゴムの補強材とする場合において、該ファイラメント表面に鍍めつき層を被成し、更にその上面に亜鉛めつき層を被成することにより、該ファイラメントのゴムに対する接着性を格段に増強して、該ファイラメントの具備する特性を最大限活用することができる。

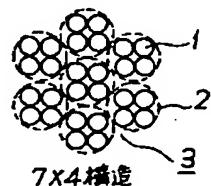
4. 図面の簡単な説明

第1図はコードの断面図、

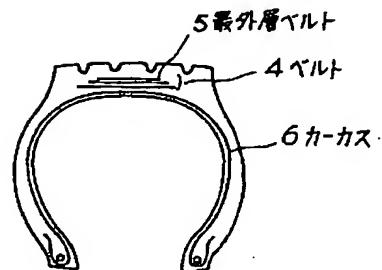
第2図はタイヤの断面図である。

1 … フィラメント	2 … ストランド
3 … コード	4 … ベルト
5 … 最外層ベルト	6 … カーカス

第1図



第2図



手 続 極 正 書

昭和60年9月2日

特許庁長官 宇賀道郎殿

1. 事件の表示

昭和60年特許開第128006号

2. 発明の名称

ゴム用補強材

3. 極正をする者

事件との関係 特許出願人

(527) 株式会社ブリヂストン

4. 代理人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号
龍山ビルディング7階 電話(581) 2241番(代表)

氏名 (5925) 代理士 杉村 晓秀

住所 同所

氏名 (7205) 代理士 杉村 興作

1. 明細書第3頁第14行の「細細ファイラメント」
を「細ファイラメント」に訂正する。

2. 同第14頁第19行の「 $Fe_{70}Cr_8Si_{10}Br_{12}$ 」を
「 $Fe_{70}Cr_8Si_{10}B_{12}$ 」に訂正する。

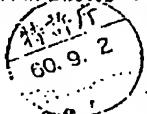
3. 同第16頁第9行の「 6.0 kg/cm^2 」を「 6.0
 kg/cm^2 」に訂正する。

代理人弁理士 杉村 晓秀
外1名



5. 極正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 極正の内容(別紙の通り)



方式
審査
—302—